



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1938, 12(2): 73-79

ISSUE DATE:

1938-04-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46141>

RIGHT:

抄 録

7. 電子衝突による低圧ガスの励起

W. v. Meyeren, *Ann. Physik*, 31, 164~76 (1933).

低圧のガス放電のスペクトルは比較的高圧放電のときに生ずる二次的效果例へば自己吸収、第二種衝突等の影響を避け得られる。著者は放電管の陽極に環状の白金線を用ひ、磁場を作用して電子流を放電管の軸に束ね密度の高い電子電流を得てこれを螺旋軌道をとつて陽極を通過させ長い途を經る様にし、ガス分子励起の確率を高めて低圧ガスのスペクトルを研究した。アルゴンの放電スペクトルを夫々壓力 2.80×10^{-4} mm, 1.75×10^{-4} mm, 1.1×10^{-4} mm, 8.2×10^{-4} mm, に就て撮影して明瞭なアルゴンの弧光及び火花スペクトル例へば 4879.9, 4764.9, 4657.9, 4545.1 (凡て Ar^+) 4510.7, 4333.6, 4259.4 更に 4158.6 (凡て Ar) を認めた。 1.1×10^{-4} mm 以下では放電によるスペクトルが大に變化する。

これより放電の機構は、ガスの壓力高い時は生ずるイオンの数多く、空間電荷の形成を妨げるイオンは電子に比して運動性小なる故に管の中央に多く生じ、電子は衝突後方向を變じて管の中央を離れる。管内には管軸を中心として、放射状の電場を生ずる。壓力が小になると生ずるイオンの数も小になり、従つて電場も弱くなるので電子線は擴る。正イオンが存在する空間の断面が大になつてこれより壓力減少の際に火花放電スペクトル線が長くなることを説明出来る。

壓力を更に小にして 1×10^{-4} mm 以下ではイオンの数小さくて突然に空間電荷を生じ、放電は不安定になり、電子電流は減少する。空間電荷生成後は電子流は管の断面全體に擴がる。兩極間の電壓 1800 V 磁場 300 Oe 電子電流 4.5 mA のときに撮つたスペクトル中に非常に強い band が數多く現れる。これは CO^+ 及び CO_2 band である。電子が放電管壁に衝突して、ガラス管壁に吸着又は吸蔵する CO^+ CO_2 ガスを遊離することを示す。これは band の出現と同時に Si 線が出ることによつても説明出来る。

(石川)

8. Al の光電効果の増感

L. P. Thein, *Phys. Rev.* 53, 287~92 (1938).

アルカリ金屬面に対して、水素中で暈光放電を行

つて、光電効果を増大させる事に関しては理論的にも實驗的にも可成多くの研究がなされて居るが、他の金屬に就いては詳細な研究が少ない。本報文は Al に對して上述の方法が如何なる影響を與へるかに關する豫備實驗的報告である。

實驗に用ひた光電管は水晶の窓を熔接したバイレックス(2 立)硝子球に Al の極を挿入したものであつて、特に清淨な Al 面を必要とする時には、この管球内で Al の蒸氣を凝結させる事が出来る様になつて居る。

水素は Pd 膜で濾過したものを用ひ、Hg 蒸氣を避ける爲には Poindexter の考案 [Phys. Rev., 28, 208 (1926)] に従ひ Na のトラップが用ひられて居る。

實驗結果

(1) 水素中に於ける放電時間は 1 秒から 2 分迄時間が長くなる程その後の光電子放出能は大になる。但しこれは又時間と共に減退する。

(2) 放電中の水素壓は 0.3 mm Hg の附近が最も有效である。

(3) 放電中の Al 極を陰極にした時のみ有效で、陽極にして放電した場合にはその影響が極めて小さい。

(4) 上の様な影響は排氣操作を行はぬ Al に對して大きく現れるが、眞空中で蒸發法で得た Al 膜に對しては、水素放電法は殆ど影響がない。又放出能の時間的減少もない。

(5) この蒸發に依て得た清淨な Al 膜に空氣を少量注入すると光電感度が著しく増し、空氣壓 10^{-3} mm 程度の時その増感効果が最大となる。(勿論光電効果を測る時には高度眞空の下に行ふ)。この時の光電子放出能は上の排氣せぬ Al の場合に比し約 800 倍にも及ぶと云ふ事である。注入空氣量を増すに従て又感度は減じ終には Al の酸化物と同じ程度になつて了ふ。

(6) この場合の光電子放出限界波長は可視部に迄達するのであるが、これの測定に對して Du Bridge の圖計算法は適用出来ない。

(7) 上の空氣増感を受けた面に、水素放電法を行ふと直ちに感度が低下を示す。これは Al 面を陽極にしても見られるが、幾分陰極にした時よりは低

下の仕方が少ない。

(8) 単に蒸發に依つて得た清淨なAl表面の光電子放出能はその厚さと共に増大して一定値に達するが、その時の値は普通のAl面の100倍以上の放出能を示す。且つこの一定値になる迄に中間に極大點が現れる(限界波長 2840Å)。

以上の様な結果に對して次の様な解釋がなされた。

(i) 普通のAl面が水素放電で増感されるのは表面の酸化膜が一部破壊されてAlの原子が露出する爲である。時間的に光電感度が減ずるのは内部からの酸素の擴散に依て又表面酸化膜が出来る爲であらう。蒸發法に依るAl膜にこの感度減退が現れない事からもそれが裏書される。

(ii) 上の意味ならば、酸化膜破壊に或最低エネルギーが必要であらうと考へられるが、H₂の壓が高くなると却て増感効果が減少するのは、Al面に衝突して表面層を破壊す可きHイオンの數は増してもその平均自由行程が小となつて適當な速度を得る事が不可能となる爲であらう。この様なイオンの“Sputtering effect”を考へるとAl面を陽極にした時に増感効果が殆ど現れぬ意味がわかる。

(iii) 清淨なAl面を少量の空氣に觸れさせた爲に現れる著しい増感作用は、酸化物に取圍まれた金屬原子の存在する時に光電効果が強いと云ふ所謂“Sensitive spot”型の狀態に在ると云ふ意味に解釋される。これはDe Boer (Electron Emission and Adsorption phenomena 210頁)等のアルカリ金屬に於て認めた事であり、又Mgに於てもCashman-Huxford [Phys. Rev., 48, 734 (1935)]等の認めた處である。

Fermiの分布律に従ふ純粹の金屬表面では却て電子が放出され難いと考へられて居る。と云ふのはこんな場合にはエネルギー水準の最高度の電子のみが放出し得るのであつて、上述の様な孤立した原子の存在する場合は、一光子吸收する毎に一個の電子が外方へか内方へか追出される事になつて、結局外に出る機會が多くなると云ふ様な事が考へられて居る。

(iv) 從て上の様な意味の“Sensitive spot”は放電法で破壊したり、或はもつと酸化膜を擴大すれば光電効果が減退す可きであるが、實際實驗結果は之を示して居る。(後藤)

9. 固體表面に於けるガスの吸着の統計力學

F. J. Wilkins, *Proc. Roy. Soc. [A]*, 164, 496~509 (1938).

統計力學による吸着等温式の理論的誘導は數多く試みられてゐるが未だ成功したとは云へない。吸着力が化學的なものであるとすると結局Langmuirの等温式の如き形が導かれるが、吸着に働く力にはvan der Waals力もあり、之により吸着分子の二元的運動や、多分子吸着層の生成等が考へられるのであるが、此の場合にはLangmuirの等温式の成立しない事は明かであつて、實際様な例は多數存在するのである。

van der Waals吸着に對する等温式の理論的誘導には普通Boltzmannの式を用ひ、吸着相に於けるガス分子は單に氣相に於ける理想ガスの壓縮されたものとして取扱ふから、吸着分子が固體の表面に固着して振動すると云ふ様な場合は取扱ふことが難しい。

そこで著者は分配函數による方法に従ひ以下の如く三つの簡單なる場合に於て統計力學的に等温式を導いた。

(1) 吸着相が三元氣體なる場合—氣相及び吸着相に於けるガス分子が共に理想ガスにして、相互の引力を考へないでよい時には、等温式は次の如く簡單になる。

$$x = p \frac{ad}{RT} \frac{W_2}{W_1} e^{\phi/RT} \quad (1)$$

但しxは壓力pに於いて單位表面に吸着されたガスの瓦分子數、aは吸着に利用され得る表面の分數、dは吸着層の厚さ、Wは各相に於ける分子の内部エネルギー、 ϕ は吸着ポテンシアルにして兩相に於ける分子のポテンシアルエネルギーの差で示される。此式はBoltzmannの式を使つても簡単に導かれるものであるが、此様な簡單な等温式はxの小さい範圍にしか適用されない。之に反してガスが理想ガスに非ずして、相互の引力を考へねばならぬと相當複雑となるが氣相に於けるものは理想ガスであるとする

$$\log \frac{x}{p} = \log \frac{W_2}{W_1} \frac{ad}{RT} + \frac{\phi}{RT} - \frac{2bx}{ad} - \frac{3}{2} \frac{Cx^2}{(ad)^2} \quad (2)$$

の如くなる。但し、B及びCは吸着相に於けるガスが實在ガスとした時のvirial係數である。此式は

Williams の等温式として知られてゐる式, $\log \frac{x}{p} = A_0 - A_1 x$ によく似てゐる事は面白い。

此誘導で ϕ は恒数であるとしたが、之は単分子層が存在するならばよい。併し多分子層を造るならば種々の ϕ に對して總和をとらねばならない。

(2) 吸着層が二元的にし、て吸着分子の表面移動と共に垂直方向の振動が考へられる場合。——此場合は吸着相に於けるガス分子の分配函数は振動エネルギーの分配函数の積となる。振動が単核運動であるとして等温式を導くと(2)式の右邊の第三項以下が少し變つて来る。

(3) 吸着分子が Planck の振動子と考へられる場合。——吸着分子の分配函数は單に振動のエネルギーに對するもののみとなる。等温式はやはり(2)式とは最後の項が少し違つて来る。

以上三つの場合に得られた等温式は大體形は似てゐるが、いづれも Langmuir の式と異り吸着の飽和値を與へない。

著者は次に吸着熱に就いて論じてゐる。普通吸着量 x に對する微分吸着熱 q を計算するには

$$(\partial \log p / \partial T)_x = -q_x / RT^2$$

に従つて計算するのであるが、實測の微分吸着熱より少し小さい場合がある。そこで著者は上に述べた理論式から導くと微分吸着熱 q は

$$(\partial \log p / \partial T)_x / x = q / RT^2$$

によつて求めねばならぬこととなる。次に吸着量 x の増加に従つて一般に q が減少することが實驗的によく知られてゐるが、此の事實も實在ガスでは virial 係数 B が負、即ち吸着層に於て分子間に斥力が働くものとして説明することが出来る。(窪川)

10. 白金箔に對するアルゴン、窒素及び酸素の低温、低壓に於ける吸着

F. J. Wilkins, *Proc. Roy. Soc. [A]*, 164, 510—31 (1938).

Langmuir は曾つて炭酸及びガラスによる Ar, N₂, O₂, CO 等の吸着を低温低壓にて測定し、彼の有名な等温式、 $x = abp / (1 + ap)$ の成立することを實驗した。此の式中の b 、即ち吸着の飽和値は單分子層にて表面を覆ふと云ふ假定によるのであるから温度に無關係の筈であるが、其後多くの人の實測した處によると温度上昇と共に減少することが確められてゐる。此原因は單分子層の假定が成立せぬか、或は表面の

不均一性によるのであらうか？ 著者は之を明にする目的で平滑にして且つ表面格子の明かなる材料として白金箔を使用し、Langmuir の實驗を繰返へしたのである。但し、壓力の測定には Pirani gauge を用ひ、より精密なる結果を期した。先づ測定装置の構造上、壓力の計算に Knudsen の熱漏洩効果が避けられないので、その補正を行ひ吸着量の計算をした。吸着等温線は温度 77—193°K、壓力 $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-1}$ mm. の範圍に於いて測定した。 p/x と p とを圖示すると Langmuir の等温式が成立するならば直線を得る筈なれども、事實は低温に於ける測定値程直線からの違背が甚しくなつた。

又吸着の飽和に於いて示すべき a 、即ち表面の吸着に利用される分數は Ar のみは 1 (77°K) にして他の場合はすべて 1 より小であつた。そして温度の上昇と共に a の減少は著しく、 $a = c \cdot e^{-\beta/T}$ (c, β は恒数) にて表はされることを見た。此の事實は表面が均一であるとしては説明困難にして、活性なる部分から順次に吸着されて行くと考へねばならぬが、斯かる表面の不均一性に對する取扱ひには未だ成功してゐない。

扱て、 p/x と p との關係が直線から違背することは彼の導いた virial 等温式 (前記抄録参照) から容易に推察される處である。夫が爲め實測の等温線を

$$\log x/p = k + bx + cx^2 + \dots$$

の形に表はして virial 等温式と比較した。virial 係数の計算値を入れると兩者の比較から a が求められる。此の値は先に述べた値と殆んど一致した。此の様な計算の結果は次の事實を示す。即 Langmuir の等温式よりの違背は確かに吸着相に於いて分子間の吸引力(斥力)が働く結果によるのである。

次に吸着ポテンシャル ϕ の計算を行つた結果、Ar 及び N₂ に對して夫々 5,000 及び 5,500 cal./g. mol なる値が得られた。然るに Lennard-Jones は量子力學的計算により之に對し夫々 3,200 及び 1,500 cal./g. mol なる値を與へてゐる。此の様に實測の方が可成り大きい値であることは、著者は次の如く考へてゐる。即ち白金箔の表面は完全に清淨ではなく化學吸着をした酸素の膜で覆はれてゐる恐れのあること、表面の不均一性の爲ではないかと云つてゐる。

(窪川)

11. 低温に於ける van der Waals 吸着等温曲線による種々の吸着材の表面積決定

S. Brunauer and P. H. Emmett, *J. Am.**Chem. Soc.*, 59, 2632~9 (1937).

此の方法は著者等が曩にアンモニア合成用鐵觸媒に就いて案出せるものである (*J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1553~64 (1937)). 即ち鐵觸媒に對する種々の氣體の吸着等温曲線を夫々の沸點附近の低温に於て求めると一般に S 字形となり、その中央部には直線部分を生ず。此の直線部分は微分吸着熱その他種々の點から考へて單分子吸着層の上に第二層が形成される部分と推定される。從つて直線部の起點は單分子層完成點と看做される。事實種々の氣體の吸着等温曲線に就いて、斯かる直線部の起點に相當する吸着量から鐵觸媒の表面積を算出すると吸着氣體の種類に關せず略々一定値が得られる。(此の計算に必要な吸着氣體一分子の占める表面積は液化氣體又は固化氣體の比重から算出する)。

本報は斯かる方法を更に種々の吸着材に擴張せるものである。吸着氣體は A , N_2 , CO , CO_2 , O_2 , SO_2 , $n-C_4H_{10}$ 等を使用し、吸着材は下記の表にあるもの以外に尚種々のものにつき行つてゐる。是等の吸着材は活性炭を除いては全部前と同様の S 字形吸着等温曲線を與へ、從つて同一方法で表面積が求められる。一例としてシリカ・ゲルの場合を掲げる。

氣體		溫度 (°C)	V(cc.)	S(m ²)	L(m ²)
シリカゲル 0.606g	N ₂	-195.8	82	306	359
	A	-183	74	256	296
	O ₂	"	80	262	305
	CO	"	80	296	363
	CO ₂	-78	62	237	285
	SO ₂	0	42	218	218
	C ₄ H ₁₀	0	17	147	148

(V は直線部起點の吸着量, S 及 L は夫々固化氣體及液化氣體の比重から求めた吸着材の表面積である)。 C_4H_{10} は他の吸着材に對しても低い値を與へる。又活性炭は S 字形の曲線を與へないが飽和吸着量から同様に表面積が求められる。

斯くして得られた種々の物質の比表面積を示すと下表の如くなる (一部省略)。

Fe_3O_4 (還元せぬもの)	0.02 m ² /g.
Fe 觸媒 (不純物; 0.15% Al_2O_3)	1.24

Fe—10.2% Al_2O_3 觸媒	11.03
Fe—1.3% Al_2O_3 —1.50% K_2O 觸媒	4.78
Fe—1.07% K_2O 觸媒	0.50
Cu 觸媒 (熔融酸化物より還元)	0.23
Cu 觸媒 (市販酸化物より還元)	0.42
輕石	0.38
Ni 觸媒 (輕石に擔持せるもの)	1.27
NiO (輕石に擔持せるもの)	4.28
Cr_2O_3 ゲル	228
Cr_2O_3 (煅焼せるもの)	28.3
シリカ・ゲル	614
KCl (200 mesh 以下)	0.24
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (40~100 mesh)	0.16
$CuSO_4$ (無水)	6.23
活性炭	775

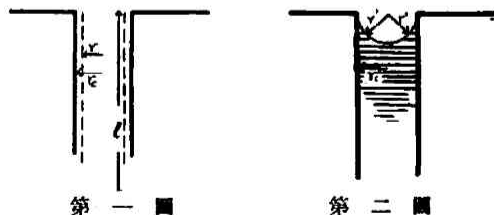
以上は總て N_2 の吸着に就き得られた L の値である。(外山)

12. 吸着層厚と凹面の蒸氣壓

L. H. Cohan, *J. Am. Chem. Soc.*, 60,

433~5 (1938).

吸着層厚は多くの場合毛管凝縮に依るものとして説明されてゐる。Zsigmondy 等は吸着の時に壓力が高いのは濡れが不完全な爲であると考へて居り、Kraemer や McBain は吸着剤の孔がインク壺の如き形をしてゐるから吸着の時よりも脱着の時の方が壓力が低いと云ふ考を提出した。又 Foster は層厚は毛管中にメニスカスが出来るのに若干の遲滞がある爲であると説明した。著者はこの Foster の説を今少し定量的に考察したのである。第一圖の如き半



徑 r , 長さ l なる圓筒狀毛管の内壁を液膜が覆ふた場合の平衡蒸氣壓 P_r を求めると

$$P_r = P_0 e^{-\sigma V / rRT} \quad (1)$$

となる。こゝに P_0 は液面が平面である時の蒸氣壓, σ は表面張力, V は分子容, r は第一圖に示した如く圓筒形液膜の半径である。 r は r_0 より小であるが液膜が薄い時には r_0 と殆ど同一である。故に半径

が r で両端の開いた毛管の壁が薄い液膜で覆はれてゐる時、蒸気圧が P_r 以上になれば凝縮が起る。若し液が毛管内を充して第二圖の如くなりメニスカスを作つた時には平衡蒸気圧は次の Kelvin の式で與へられる。

$$P_D = P_r = P_0 e^{-2\sigma V/r/RT} \quad (2)$$

r はメニスカスの曲率半径である。 r は濡れが完全な場合は r_0 に等いがそれ以外の時は r_0 より大である。

初て今考へてゐる毛管はその両端が開いてゐるから吸着の際にメニスカスは出来ない。故に平衡蒸気圧は圓筒の曲率に相當したものになる。今蒸気圧が P_r に達したとすると毛管は完全に液で充される。何となれば一度凝縮が始まると半径が小になりそれに相當する蒸気圧は初めの蒸気圧より小であるからである。故に半径が r で両端の開いた毛管は壓力が (1) 式で與へられる P_r になつた時、急に氣體を凝縮せしめて第二圖の如き状態となる。即ちメニスカスが出来る。脱着の場合は斯かる状態から出發するのであるからその壓力は (2) 式で示されるものであり、若し濡れが完全な時は

$$P_r^2 = P_0 P_D$$

なる關係がありである。即ち脱着の時の壓力は吸着の時より小である。著者は上述の如き考へ方によつて今迄の色々な實驗結果を説明してゐる。(田村)

13. $H + C_2H_6 = CH_3 + CH_3$ なる反應の動力學

E. W. R. Steacie, *J. Chem. Phys.*,
6, 37~40 (1938).

ethane と原子状水素 II との反應は $II + C_2H_6 = C_2H_5 + H_2$, $C_2H_5 + H + M = C_2H_6 + M \cdots (I)$ なる反應及び表題の反應 (I) より成り、反應生成物中に數% の methane を生ずることが知られてゐる。著者は放電管法によりこの反應を研究し生成物中の methane 及び H_2 を定量し常溫に於いて 10~20% を得、之より (I) の反應の衝突の有効率として 5×10^{-4} 、活性化エネルギー E として 8.6 Kcal を得た。この結果は D の交換反應 $C_2H_6 + D = CH_3D + CH_3 \cdots (I')$ より同様な方法で求めた Trenner, Morikawa 及び Taylor の値 ($E=7.2$ Kcal.) とよく一致する。又 200°C に於いては $E=12.0$ Kcal. を得た。常溫の値に比較して之は高温に於いては (II) の反應が著しくなることに關係するものと想像される。著者等は前報(1936)に於いて ethane と D との反應で methane

の生成を無視して $C_2H_6 + D = C_2H_5 + HD \cdots (II')$ の E として 0.3 Kcal. を得たが、上の結果から methane の生成に基く補正を加へ 6.4 Kcal. を得た。之を Trenner 等の 11.4 Kcal. と比較するに可成りの差があるが説明困難である。何れにしても (II) の E が 6.4 Kcal. (又は 11.4 Kcal. としても) なる低い値を有すること、之に加ふるに $E=8$ Kcal. の (I) なる反應が存在することは、ethane の一分子分解反應を説明せんとする Rice-Herzfeld の自由基連鎖説 ($E=17$ Kcal. とす) に重大な困難をもたらすものと結論してゐる。(志田)

14. Menshutkin 反應の稀薄溶液に於ける平衡及び動力學的研究

(I) 溶媒作用に對する一考察

G. E. Edwards, *Trans. Farad. Soc.*,
33, 1204~1305 (1937).

一般に二分子反應速度恒数は $k_2 = PZe^{-E/RT}$ で表され、普通の反應にては $P=1$ であるが、 P が $10^{-1} \sim 10^{-9}$ の値を取る一群の反應がある。所謂緩慢反應 (slow reaction) と云ひ、そのよき例はハロゲン化アルキルと第三鹽基とより第四アンモニウム鹽生成の Menshutkin 型反應であり、その特長として溶媒の影響を受ける事が著しい。その溶媒作用の性質を確める爲、沃素イオン濃度の電氣的測定法を用ひて沃化メチルとヂメチルアニリンとより沃化ヘニルトリメチルアンモニウムの生成反應 ($MeI + PhMe_2N \rightarrow PhMe_3NI$) を種々の溶媒中で檢した。

この種反應は反應生成物が反應進行中に分離して析出するもので眞の均一系反應ではない。生成物分子は同一相に於てある生命を有するが、同時にある分子は他の相(固相)に現はれるもので擬均一系反應 (quasi-homog. reaction) と云ふべきである。その反應機構を次の如く考へる。第一段として MeI と $PhMe_2N$ との二分子結合により $PhMe_3NI$ の發生機分子 (nascent molecule—溶媒相しない不安定な生成鹽の溶解せる分子の意) を生ず。その速度は $k_2 [MeI] [PhMe_2N]$ 。第二段は出来た發生機分子の消失にて、(a) 溶媒分子との衝突により元の MeI と $PhMe_2N$ に解離する。その速度は $k_1 c$, c は $PhMe_3NI$ 發生機分子の濃度。(b) 他の發生機分子又は生成鹽の結晶との衝突により $PhMe_3NI$ 結晶を生ず。その速度は $k_s (c-s)$, s は鹽の飽和溶解度にて、 $(c-s)$ は過飽和の程度を示す。従つて鹽生成の速度は (a) と (b)

の速さの比に支配せられる。且つ、 $k_2[\text{MeI}][\text{Ph Me}_2\text{N}] = f_x(c-s) + k_1c$ 。測定される速度は結晶速度によるから $k_2'[\text{MeI}][\text{Ph Me}_2\text{N}] = k_2[\text{MeI}][\text{Ph Me}_2\text{N}] - k_1c$ となり、これより見かけの二分子速度恒数 $k_2' = k_2 \left(1 - \frac{Kc}{[\text{MeI}][\text{Ph Me}_2\text{N}]} \right)$ 、 $K = k_1/k_2$ 、..... (1) を得る。

今、ベンゼン中にて種々の初濃度に就いて k_2' を求めるにかなりの差があり二分子式に従はぬ溶液中にガラス粉末を混入する時は反応は圓滑に進行する。しかしこの際も k_2' は時間と共に増加してある極大に達して減少する。これは上述の機構にてある一定の時間後に起る最大の過飽和状態の爲であらう。又、反応系が平衡に達した時は c と s とが等しくなる。しかも s は一定値であるから鹽生成速度が解離速度(即ち k_1s)に等しくなる。従つて結晶鹽と共に平衡状態にあれば生成速度、ひいては $[\text{MeI}][\text{Ph Me}_2\text{N}]$ の平衡濃度積は總ての系に於て等しかるべきである。實驗値はよくこれを示す。以上より上述の機構中の溶解鹽(發生機分子)はその微少な濃度にかゝらず速度決定に重要な役割を演ずる旨へる。

次に平衡恒数 K の値 (45°C) を見るに、ベンゼン: 非常に大、醋酸エチル: 0.085, アセトン: 0.00533, ニトロベンゼン: 0.00757, メチルアルコール: 0 にて溶媒により大いに異なる。動力學的に考へ二分子結合の速度は異なるから、これは解離速度に対する溶媒の影響によると思はれる。従つて鹽は極性の大きな溶媒中にて安定にて、媒質の極性の減少と共に不安定となると云へる。極性の小なる溶媒では K は大であるから (1) 式の $\frac{Kc}{[\text{MeI}][\text{Ph Me}_2\text{N}]}$ は 1 に近づき、 k_2' と k_2 の差は大となる。この差がこの種反應の速度に対する著しき溶媒作用(極性の小なる程度)の説明のみならず、反應の緩慢さの説明をも與へると考へてよい。(水渡)

15. 溶液中の初期再結合と熱反應速度

R. G. W. Norrish, *Trans. Farad. Soc.*,
33, 1521~8 (1937).

反應速度式に於ける確率因子 (P) の値は正常反應 (normal reaction) に就いては略 1 に近く且つ氣液兩相及び溶媒の種類により殆んど異ならないが、異常反應 (abnormal reaction) には $10^{-3} \sim 10^{-11}$ にて且つ溶媒により大いに異なる。この原因は溶液中の熱反

應の機構の説明に重要な問題であるが、ケトン及びアルデヒドの光分解の量子生成率 (γ) の氣液兩相での比較研究が提供する事實はこれと關連して興味がある。

紫外線によるケトンの分解には次の二つの型がある (I) 炭水素鎖の短いケトンでは CO が除去され炭水素自由基を生ずる。而して氣相中では自由基相互の結合により高級パラフィンを生ずるが、溶液中 (流動パラフィン、イソオクタン) では溶媒により自由基の水素化が行はれる。(II) 炭水素鎖の長いケトンではオレフィンを生ずる事は氣液兩相で異なる。アルデヒドに就いても同様であるが、(I) の分解では自由基の生成の少ない爲氣液兩相の差が小さい。更に γ の温度による影響を見るに、氣相中では (I) (II) の場合共に、溶液中では (II) の場合には影響を受けぬが、溶液中の (I) の場合は低温にて γ は著しく小となる。即ち溶液中にて (I) の場合は自由基の溶媒による水素化が全反應を支配しこれが温度の影響を受ける。(II) では自由基が出来ぬから温度に無關係であると考へる。

但、反應には轉移複合物の分解が問題となる。例へば二分子反應 $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} AB \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} C + D$ にて、反應速度式は $v = \frac{k_2 k_1 [A][B] + k_4 [C][D]}{k_2 + k_3}$ 。普通 k_4 は小と考へられるから $v = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} [A][B]$ (1) である。かくの如く C や D が完全な分子として生じ溶媒による安定化を要しない場合は、その速度は氣液兩相及び溶媒の種類により異なる。勿論、轉移因子 $\frac{k_3}{k_2 + k_3}$ が 1 より小なる事 (複雑な分子では内部相の変化又は遷位が關係する) により P も小となるが氣液兩相及び溶媒による差違はない。正常反應、例へば Cl_2O や O_3 の分解、Diels-Alder 反應等がこの例である。

然るに C や D が溶媒和を要する發生機イオンとか、上述の如く溶媒による水素化反應等により安定化を要する自由基の場合は大いに異なる。④+⑤ $AB \rightleftharpoons C + D \rightarrow \textcircled{4} + \textcircled{5}$ 。茲に發生機 $C + D$ は Franck-Rabinowitsch 籠(本誌 8, 抄 14; 10, 360) により拘束されてをり分離するまで數回の相互衝突をするもので、従つて轉移複合物 AB と大なる差はなく、 C 又は D が溶媒により安定化されるまで轉移複合物の振動と考へてよい。かくの如く擴張された意味の轉移複合物の平均生命を τ_1 とする。これは溶媒の

内部壓力に關係するもので、溶媒の種類により餘り異なる。發生機 C 及び D の生命即ち溶媒和に要する時間を τ_2 とする。これは明らかに溶媒の極

性により異なる。然るときは安定化確率は $\frac{1}{\frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_1}}$

$= \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2}$ にて、反應速度式は $v = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} \cdot \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2} [A][B] \dots (2)$ となる。溶媒和の傾行の小さい無極性溶媒では τ_2 は大で、一方 τ_1 は小さく殆んど一定であるから反應に對する確率因子は非常に小となる。極性の大なる溶媒では τ_2 は τ_1 と同一程度の大さであるから、溶媒作用による確率因子は 1 の程度であらう。實際異常反應 (Menschutkin 反應) では P の値は溶媒の極性の小なる程小である事はよく知られた

事實である。

又、反應速度に對する壓力の影響として Perrin (本誌 11, 430) は實驗的に正常反應に對しては P の變化なく、異常反應では大いに異なる事を見出してゐる。これも上述の機構によりよく説明される。 k_2 と k_3 に對する壓力の影響は同様であり、且つ A と B との衝突數に關係する k_1 も餘り影響されぬだらうから、正常反應の速度は (1) 式は不變である。他方異常反應では壓力の増加は溶質の占める自由空間の減少により τ_1 を減少する。 τ_2 は壓力に無關係であるから、 τ_1 より τ_2 の大なる不働性溶媒では確率因子は略 τ_1/τ_2 にて、壓力により大いに異なる事が解る。(水渡)

記 事

第 4 回理事會 3 月 17 日 (木) 午後 1 時より京大總長室に於て開催、大幸會長、濱田理事長、堀場常務理事、喜多、松井各理事、中村、窪川各監事、守谷主事、戸川書記出席、次の事項協議す。

I. 報 告

1. 昭和十二年度收支決算
2. 藤井獎學賞 B 賞授與

II. 議 事

1. 昭和十三年度豫算ノ件
2. 藤井獎學賞 A 賞ニ關スル件
3. 商議員會開催ノ件
4. 其ノ他必要ナル事項 以 上

第 2 回商議員會 4 月 5 日 (火) 午後 6 時より京都ホテルに於て、大幸會長、堀場常務理事、片山、松井、仁田各理事、木村、松野、松岡、鯉島、佐々木、富永各商議員、中村、窪川 各監事、守谷主事、戸川書記出席次の事項協議す。

I. 報 告

昭和十二年度收支決算

II. 議 事

- a. 昭和十三年度豫算承認ノ件
- b. 藤井獎學賞 A 賞ニ關スル件
- c. 研究補助ニ關スル件
- d. 其ノ他

商議員會終了後賛助會員有志の御來駕を乞ひ晚餐を共にし歡を盡して 9 時散會す。